

**COLD-CURING COATING RESIN COMPOSITION GIVING CURED COATING FILM  
HAVING EXCELLENT APPEARANCE****Publication number:** JP60067573**Publication date:** 1985-04-17**Inventor:** KUWAMURA SHINICHI; OOOKA MASATAKA;  
MURAKAMI YOUICHI**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS**Classification:****- international:** (IPC1-7): C09D3/82**- european:****Application number:** JP19830176495 19830926**Priority number(s):** JP19830176495 19830926**Report a data error here****Abstract of JP60067573**

**PURPOSE:** To provide the titled composition for clear paint or colored paint, having excellent smoothness, clearness and storage stability, and containing a hydrolyzable silyl-containing polymer having hydrolyzable silyl group at the side chain, etc., a curing catalyst, a solvent, and a fluorine-containing compound. **CONSTITUTION:** The objective composition is produced by compounding (A) a hydrolyzable silyl-containing polymer having one or more hydrolyzable silyl groups at the side chain and/or terminal of the molecular chain [e.g. gamma-(meth) acryloyloxypropyl trimethoxysilane] with (B) a curing catalyst (e.g. dibutyltin diacetate), (C) a solvent, (D) a fluorine-containing compound [e.g. fluoroalkyl (meth)acrylate], and if necessary, (E) resins other than the component A. The amount of the alkoxysilyl group of the component A is 0.1-3mol per 1,000g of the solid content of the resin, and that of the curing catalyst is 0.001-10% based on the sum of the solid content of the components A and B.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-67573

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和60年(1985)4月17日

C 09 D 3/82

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 外観の優れた硬化塗膜を与える常温硬化性塗料用樹脂組成物

⑰ 特 願 昭58-176495

⑱ 出 願 昭58(1983)9月26日

⑲ 発 明 者 桑 村 慎 一 高石市綾園2-2-1  
⑲ 発 明 者 大 岡 正 隆 奈良市登美ヶ丘町6-11-4  
⑲ 発 明 者 村 上 陽 一 大阪府泉南郡熊取町大久保920-110  
⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社  
㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

外観の優れた硬化塗膜を与える常温硬化性塗料用  
樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 側鎖におよび／または分子鎖末端に加水分解性  
シリル基を1分子当たり少なくとも1個有する加水  
分解性シリル基含有重合体と、

(B) 硬化触媒と、

(C) 溶剤類と、

(D) 含フッ素系化合物とを、さらに必要に応じて

(E) 上記重合体(A)以外の樹脂類

とを含んで成る、外観に優れた硬化塗膜を与える常温硬化  
性塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はクリアー塗料および着色塗膜のいずれにお  
いても優れた外観を与え、しかも塗料組成物の安定性が良  
好なる新規にして有用な湿気硬化型の常温硬化性塗料用樹  
脂組成物に関する。

近年、塗料分野の公害防止対策の一つとして無公害型塗  
料の開発が盛んに進められている中で、従来型硬化性塗料  
のうちには、ポリイソシアネートを硬化剤とするポリウレ

タン塗料や、アミノ樹脂を硬化剤とするメラミン樹脂塗料  
などがあるが、前者塗料にあっては、硬化剤たるポリイソ  
シアネート樹脂に残存する遊離のイソシアネート化合物に  
起因する毒性の問題があるし、他方、後者塗料にあっては、  
その加熱硬化のさいの熱エネルギー・コストの点や有毒な  
ホルムアルデヒドの発生などといった問題がある。

また、ブロックイソシアネートを硬化剤として水酸基含  
有重合体を硬化させる場合においても、硬化温度が高温に  
なるという難点と、ブロック剤の遊離に基づく“ワキ”の  
発生という問題点とがある。

そこで最近では、こうした有毒な硬化剤を必要としない  
加水分解性シリル基を有する湿気硬化型樹脂の開発が盛ん  
になってきている。

しかも、かかる湿気硬化型樹脂にあっても、従来型樹脂  
では、クリアー用塗膜が平滑性および鮮映性などに劣ると  
いう欠点があるし、他方、着色塗膜が顔料分散性の悪い、  
したがって光沢の出ない、いわゆるバーナード・セルに基  
づく外観不良という欠点がある。

こうした顔料分散性を向上せしめる目的で、ベース樹脂  
中にカルボキシ基、アミド基または磷酸エステル基など  
の官能基を導入した場合、かかる官能基が硬化触媒として  
作用することもあるが、保存安定性に悪影響を生ずるほか

ら、この顔料分散性を満足させるに至るまでの官能基量を導入させることができないという一種のジレンマ状態を現出しているというのが実状である。

そうした現状の下に、本発明者らは先に、この種の加水分解性シリル基含有重合体中に不飽和二塩基酸モノエステルを組み入れた形の重合体が顔料分散性に優れることを見出して特許出願したし（特開昭58-88766号公報）、また、この種の加水分解性シリル基含有重合体中にカルボン酸アミド基またはスルホン酸アミド基などのアミド基を特定量組み入れた形の重合体が顔料分散性、光沢および鮮映性に優れることを見出して特許出願した（特開昭57-167359号公報）が、その後の検討によって、これらの出願に係る発明に記載の塗料系にあってはいずれも平滑性に弊点があり、改善の必要性のあることがわかった。

そこで、本発明者らは上述した種々の問題点の存在に鑑みて鋭意研究を行った結果、当該加水分解性シリル基含有重合体を主成分とする樹脂組成物に特定量の含フッ素化合物を添加して、それをクリアー用塗料組成物として使用した処、平滑性および鮮映性が向上し、しかも着色塗料系として使用した場合においても、バーナード・セルの発生が軽減されて塗膜の平滑性が改善されることを見出して、本発明を完成させるに至った。

- 3 -

たるアルコキシシラン変性樹脂のように、酸素原子を介してアルコキシシリル基が結合されている重合体だけは当該（A）成分から除かれる。

当該（A）成分に属する重合体の代表例を挙げればビニル系（共）重合体、飽和ないしは不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂またはポリエーテル樹脂などであるが、耐侯性および耐薬品性などの点からは、特にビニル系（共）重合体が好ましい。

また、当該（A）成分たる重合体における特性基とも言うべき加水分解性シリル基としては、前掲した如き各種の官能性シリル基のうち、硬化時に好ましからざる揮発分を生じない点で、アルコキシシリル基が最も好ましい。

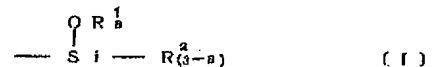
而して、上記ビニル系（共）重合体中にアルコキシシリル基を導入するには、

- ① アルコキシシリル基を含有するビニル系単量体と、これと共重合可能な他のビニル系単量体との混合物を共重合させる。
- ② メルカプト基を含有するアルコキシシラン類を連鎖移動剤として使用して、ビニル系単量体をラジカル重合させる。
- ③ 別途調製した不飽和基もしくはエポキシ基を側鎖に有するビニル系共重合体を、アルコキシシリル基を含有す

- 5 -

すなわち、本発明は側鎖におよび／または分子鎖末端に加水分解性シリル基を1分子当たり少なくとも1個有する加水分解性シリル基含有重合体（A）、硬化触媒（B）、溶剤類（C）および含フッ素化合物（D）を、さらに必要に応じて、該重合体（A）以外の樹脂類（E）をも含んで成る、外観に優れた硬化塗膜を与える常温硬化性塗料用樹脂組成物を提供するものである。

ここにおいて、上記した加水分解性シリル基含有重合体（A）とは、一般式



但し、式中の $\text{R}^1$ は水素原子またはアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基なる一価の有機基を、 $\text{R}^2$ はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、イミノオキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表すものとし、 $a$ は0または1、2なる整数であるものとする。

で示されるハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、メルカプトシリル基、アミノシリル基、イミドオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基の如き加水分解され易い官能基を含有する重合体を指称するが、後掲する如き樹脂類（E）の一種類

- 4 -

るアミノシラン類、ヒドロシラン類、メルカプトシラン類と反応させる。

等の周知の方法を適用することができるが、これらのうち①の方法のみ、もしくは②の方法のみによるか、①の方法と②の方法との併用によるのが最も簡便である。

上記共重合法①によりアルコキシシリル基を導入するに際して使用されるアルコキシシリル基を含有するビニル系単量体の具体例としては、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、アリルトリメトキシシラン等が挙げられる。そして連鎖移動剤を使用する方法②によりアルコキシシリル基を導入するに際して用いられるメルカプト基を含有するアルコキシシランの具体例としては $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどがある。

前記アルコキシシリル基含有単量体および／またはメルカプト基含有アルコキシシランは硬化性および価格の点か

- 6 -

ら、樹脂固形分1000g当りのアルコキシシリル基の導入量が0.1~3モルの範囲となる量を使用することが好ましい。

このようにして、前記した如きアルコキシシリル基含有ビニル系単量体を、これらと共重合可能なビニル系単量体と共重合させることにより、ベース樹脂成分たる加水分解性シリル基含有重合体(A)が得られる。

かかる共重合可能なビニル系単量体の代表的なものとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸のヒドロキシアシルアルキルエステル類；イタコン酸、フマル酸もしくはマレイン酸の如き二塩基酸のモノアルキルもしくはジアルキルエステル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物；さらには酢酸ビニル、塩化ビニル、(メタ)アクリロニトリル、N、N-ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、N-

- 7 -

キル類；あるいはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケートなどのテトラ珪酸アルキルエステル類、または「エチルシリケート 40」〔日本コロコート®製品〕などの上記テトラ珪酸アルキルエステル類の自己縮合物を共存せしめるのが好ましい。

かかる溶剤とさらにアゾ系または過酸化合物系の如き重合開始剤とを使用して常法により重合を行えばよい。また、重合に際してラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、 $\alpha$ -メチルスチレンジイマーなどの連鎖移動剤も使用できる。

次に、本発明組成物の(B)成分たる前記硬化触媒としては、前掲したシリル基含有化合物の加水分解用および縮合化用として公知慣用の触媒を用いることができるが、そのうちでも特に代表的なものとしてはジブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、1-ブチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、イソホロンジアミン、イミダゾール、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラートの如き塩基性化合物；テトラ-1-プロピルチタネート、テトラブチルチタネート、オクチル酸鉛、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ

- 9 -

アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたは( $\beta$ -メチル)グリシジル(メタ)アクリレートなどである。

前記したビニル系(共)重合体(A)を調製するには、溶液、塊状、懸濁重合などの公知のいずれの方法に従うこともできるが、就中、溶液ラジカル重合による方法が最も好ましい。その際に用いられる溶剤として代表的なものにはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、オクタンの如き炭化水素系；メタノール、エタノール、1-プロパノール、n-ブタノール、1-ブタノール、sec-ブタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルの如きアルコール系；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルの如きエステル系またはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤があるが、ビニル系(共)重合体溶液の保存安定性および本発明組成物のポットライフを向上させる上で全溶剤量の少なくとも10重量%以上のアルコール系溶剤を用いることが好ましい。

また、このアルコール系溶剤と共に系中の微量の水分を除去する目的で、従来公知の水結合剤たるオルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチルなどのオルトギ酸トリアル

- 8 -

オクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートの如き含金属化合物；p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、磷酸、モノアルキル磷酸、ジアルキル磷酸、 $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの磷酸エステル、モノアルキル亜磷酸、ジアルキル亜磷酸の如き酸性化合物などが挙げられるが、特にジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレートまたはジブチル錫マレートの如き錫化合物が好ましい。

かかる硬化触媒(B)の使用量としては、前記加水分解性シリル基含有重合体(A)の固形分重量を基準として、あるいは前記樹脂類(E)として後掲する如きアルコキシラン変性樹脂を用いる場合においては、これら(A)および(B)成分のそれぞれの固形分総重量を基準として0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%なる範囲が適当である。

次いで、前記溶剤類(C)としては、本発明組成物を構成するその他の成分である前記した(A)、(B)、(D)および(E)なる各成分のいずれをも溶解し、あるいは安定に分散しうるものであればよく、そのうちでも特に代表的なものを示せばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-オクタンの如き炭化水素系；メタノール、エタノール、1-プロパノール、n-ブタノール、1-

- 10 -

ーブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、モノアルキルエーテルの如きアルキルアルコール系またはそれらの誘導体；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル系；あるいはメチルエチルケトン、メチル-イ-ブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤などである。

かかる溶剤類(C)としては特にアルコール系溶剤と共に、前掲したようなオルト置酸トリアルキル類、テトラ珪酸アルキルエステル類や該テトラ珪酸アルキルエステル類の自己縮合物の如き各種水結合剤を併用するのが、安定性の点で望ましい。

また、前記含フッ素化合物(D)とは、本発明組成物を構成する他の成分たる(A)、(B)および(C)成分から、あるいは(A)、(B)、(C)および(E)成分から得られる硬化塗膜の表面自由エネルギーを減少させるものと定義される。

こうした表面自由エネルギーを減少させる機能をもった類似の化合物としてアクリルオリゴマー系化合物やシリコン系化合物なども知られてはいるが、本発明の目的を達成するためには、含フッ素化合物が最も効果的であることが知得された。

かかる含フッ素化合物(D)としては、含フッ素ビニル

- 11 -

ル系(共)重合体は、上掲された如き各種の単量体の1種または2種以上を公知慣用の方法により(共)重合せしめるか、あるいは上掲された如き各種の単量体の1種または2種以上と前掲された如き加水分解性シリル基含有重合体(A)を得るにさいして用いられる他の単量体の1種または2種以上とを公知慣用の方法により共重合せしめることによって得られる、好ましくは1000~20000なる範囲の数平均分子量をもったものである。

そして、当該含フッ素化合物(D)の使用量としては、本発明組成物から得られる硬化塗膜の臨界表面張力が25 dyn/cm以下、好ましくは20 dyn/cm以下になるような範囲が適当であり、より具体的には前記(A)成分と(E)成分のそれぞれの固形分総重量に対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%なる範囲での使用が適当である。

さらに、前記した樹脂類(B)は必要に応じて用いられるものであり、前記した(A)成分が除外されることは無論であるが、かかる樹脂類(B)としては、通常、塗料用樹脂として用いられるものであれば、いずれでもよい。

そのうちでも特に代表的なものを挙げれば、(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、エポキシ系樹脂、塩

- 13 -

系単量体を(共)重合させて得られる含フッ素ビニル系(共)重合体をはじめ、含フッ素多価アルコール類と含フッ素多価カルボン酸類のうち少なくとも1種類の化合物を用いて得られる含フッ素ポリエステル樹脂などの縮合系化合物が挙げられる。就中、下掲する如き含フッ素ビニル系単量体のいずれかを用いて得られる含フッ素ビニル系(共)重合体の使用が好適である。

かかる含フッ素ビニル系単量体の代表例としては「ビスコート 3P、3PH、8Pおよび8PH」(以上、大阪有機化学株式会社)の如きフルオロアルキル(メタ)アクリレートをはじめ、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレートもしくはN-1-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートなどの(パー)フルオロ(シクロ)アルキル基含有ビニルエステル類、ビニルエーテル類または不飽和ポリカルボン酸エステル類などの含フッ素化合物；あるいはフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、3-フッ化エチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロモノクロルエチレン、フルオロプロピレンもしくはフルオロブタジエンなどの含フッ素(ジ)オレフィン系化合物などが挙げられる。

而して、当該(D)成分の一つである前記含フッ素ビニ

- 12 -

化ビニル-酢酸ビニル共重合体のような塩化ビニル系樹脂、ニトロセルロースもしくはセルロース・アセテート・ブチレートのような繊維系樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、ポリエチレンもしくはポリプロピレンなどの如きポリオレフィンの塩素化物などであるが、これらの樹脂は1種または2種以上が用いられる。

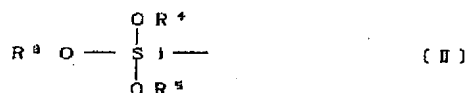
当該樹脂類(B)は本発明組成物にさらに特長をもたせる場合に用いるのが有効であり、たとえば、さらに耐ガソリン性を向上せしめたいときには塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、繊維系樹脂、ケトン樹脂または石油樹脂などを、また耐食性を向上せしめたいときにはエポキシ樹脂などを用いるのがよく、さらに通常の塗料では付着性のないポリエチレンおよびポリプロピレンの如きポリオレフィン類に適用したいときには、ポリオレフィンの塩素化物を用いるのがよいし、他方、とくに当該樹脂類(B)として1分子当たり少なくとも2個の水酸基を含有するポリヒドロキシ化合物を用いるときは可撓性や硬化性が向上する。

かかるポリヒドロキシ化合物の代表的なものにはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールもしくはソルビトールの如き低分子量ポリオール；水酸基を有するポリエステル樹脂、アルキド樹脂、

- 14 -

ビニル系重合体もしくはポリエーテルポリオール、の如き高分子量ポリオール；または上に掲げられたようなポリヒドロキシ化合物とβ-カプロラクトンもしくはε-カプロラクトンとの付加物などがある。

当該樹脂類(E)として、とくにアルコキシシラン変性樹脂を用いる場合には、本発明組成物からの硬化塗膜の硬度や耐ガソリン性などを損なわずに、大幅に可撓性を向上せしめることができ、かかるアルコキシシラン変性樹脂とは一般式



但し、式中のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立した直鎖状ないしは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、ハロゲン原子またはアルコキシ基で置換されたアルキル基、フェニル基あるいは置換フェニル基を表すものとする。

で示されるトリアルコキシシリル基含有化合物と、次に示される如き1分子当たり少なくとも2個の水酸基を含有する化合物とを反応させて得られるものを指称する。

かかる水酸基含有化合物(ε-1)として代表的なものには、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ

- 15 -

エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、3-メチル-ペンタン-1, 3, 5-トリオール、ペンタエリスリトールもしくはソルビトールの如き多価アルコール類；飽和ないしは不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ビニル系共重合体、ポリブタジエングリコールもしくはエポキシ樹脂；さらには以上に掲げられた如き各種多価アルコール類あるいは各種樹脂類とε-カプロラクトンとを反応させて得られる水酸基を含有するエステル化合物などがある。

かかる水酸基含有化合物(ε-1)の中で、硬化樹脂の可撓性および付着性などの点から、上述した如きε-カプロラクトンを付加して得られる水酸基含有エステル化合物が特に好ましい。

この水酸基含有化合物のε-カプロラクトン付加物は、従来公知の触媒の存在下に、水酸基の1当量に対してε-カプロラクトンの1~20モル程度となる割合で付加させたものが好適である。

当該アルコキシシラン変性樹脂を調製するにさいして用いられるもう一つの成分である1分子当たり少なくとも1個

- 16 -

の前掲一般式(II)で示されるトリアルコキシシリル基を含有する化合物(ε-2)の具体例としては、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラブチルシリケート、テトラ(2-メトキシエチル)シリケート、テトラ(2-クロロエチル)シリケート、テトラフェニルシリケート、テトラベンジルシリケートの如きテトラ(置換)アルキルシリケート類またはそれらの同効物質類；テトラエチルシリケート・ダイマー、テトラエチルシリケート・テトラマーもしくはテトラエチルシリケート・ヘキサマーの如き上記テトラ(置換)アルキルシリケート類またはそれらの同効物質類の自己縮合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランまたはβ-(β-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランの如きシラン・カップリング剤；トリメトキシシランまたはトリエトキシシランの如きヒドロシラン類；あるいはアリルアセテート、アリルベンゾエート、ジアリルフタレート、ジアリルアジベート、ジアリルサクシネートもしくはトリアリルトリメリテートの如き1分子当たり少なくとも1個のアリル二重結合を有する化合物と前記ヒドロシラン類との付加物；さらには側鎖にアルコキシシリル基を含有するビニル系(共)重合体など

- 17 -

が挙げられるが、これらは単独使用でも、2種以上の併用でもよいことは勿論である。

そして、上述した如きテトラ(置換)アルキルシリケート類またはそれらの同効物質および/または当該シリケート類の自己縮合物を使用するのが、価格の点からは特に望ましい。

それぞれ前記した水酸基含有化合物(ε-1)とトリアルコキシシリル基含有化合物(ε-2)とから当該アルコキシシラン変性樹脂を得るには、従来公知の触媒の存在下に、60~200℃なる温度範囲で反応させればよく、このさいの反応方法としては、化合物(ε-1)、化合物(ε-2)および触媒を一括で仕込んで加熱せしめるという方法もあれば、まず化合物(ε-1)と触媒とを仕込んで、次いでそこへ化合物(ε-2)を滴下しつつ加熱せしめるという方法もあるが、いずれの場合にも生成するアルコールを常圧もしくは減圧下に蒸留して系外に除去せしめるのがよい。ただし、前者の反応方法による場合で、化合物(ε-2)1分子当りの水酸基の含有率が高いときには、これを一括で仕込んでゲル化し易くなるので、かかる場合には滴下法によるのがよい。

このさいに用いられる触媒として代表的なものには、テトラ-1-プロピルチタネート、テトラブチルチタネート

- 18 -

の如きチタン系化合物；硫酸、燐酸、アルキル燐酸、塩酸の如き酸性物質；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウム・メチラート、トリエチルアミン、トリブチルアミンの如きアルカリ性物質などがあるが、これらのうち、チタン系化合物の使用が特に好ましい。

こうしたアルコキシシラン変性化にさいし、化合物(e-1)と化合物(e-2)との反応比率は、(e-1)中に含まれる水酸基1当量に対して(e-2)中のトリアルコキシシリル基が0.6~1.0当量、好ましくは0.8~5当量となるようにするのが適当であり、当量比が0.6未満となる場合には、反応時にゲル化し易くなるし、他方、1.0当量を超えても、合成上あるいは得られる樹脂の特性上、悪影響はないけれども、価格の点だけからは、やはり1.0当量以下にするのがよい。

当該変性化にさいして、化合物(e-1)が反応温度で液状である場合には、特別に溶剤を使用する必要もないが、固形物質であったり、あるいは反応温度で(e-1)と(e-2)とが均一に混じり合わないような場合には、これらの両化合物と反応し合わない比較的沸点の高い溶剤を使用することが好ましく、かかる溶剤の代表例としては酢酸ブチル、キシレン、トルエン、セロソルブ・アセテート、シクロヘキサノン、メチル- $\gamma$ -ブチルケトンなどが挙げ

- 19 -

ブリング剤、またはセルロース・アセテート・ブチレート、ニトロセルロースの如き各種繊維素誘導体などといった各種の添加剤成分を加えることもできる。

本発明組成物から得られる各種の塗料は、常法により被塗物に塗布し、常温で数時間乾燥させることによって、平滑性、光沢および鮮映性の優れた硬化塗膜を与えるが、このさい60~150℃なる温度で10~30分間焼き付け硬化せしめてもよいことは勿論である。

本発明組成物はまた、従来より、ウレタン系塗料が用いられていた自動車補修用、木工用、建材用として、あるいは各種プラスチックなどへの被覆用として利用することができる。

さらに、本発明組成物はこうした塗料以外にも、接着剤、シーリング剤などとして有効に利用することもできる。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

参考例1(加水分解性シリル基含有重合体(A)の調製例)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた反応容器に、トルエン400部、 $n$ -ブタノール294部、オルトギ酸メチル5部およびテトラエチルシリケート1部を仕込んで窒素雰囲気中で105℃に昇温し、次いで

- 21 -

られる。

また当該変性化にさいして、化合物(e-2)として前掲した如きテトラ(置換)アルキルシリケート、それらの同効物質および/または自己縮合物を用い、しかも、もう一方の化合物(e-1)に対して過剰に使用する場合には、反応混合物中に未反応のテトラ(置換)アルキルシリケート、それらの同効物質および/または自己縮合物が含まれることになるが、これらはいずれも本発明組成物における前記溶剤類(C)として、あるいは当該(C)成分の一部として、そのまま使用することができる。

以上に記述されたような各樹脂類(E)の使用量としては、前記した加水分解性シリル基含有重合体(A)の100重量部に對して0.001~50重量部の範囲が適当であるが、前述したように、本発明において当該樹脂類(E)は必要に応じてその都度用いられるものである。

かくして得られる本発明組成物は、従来の塗料と同様にクリヤー塗料として、あるいは酸化チタンをはじめとする無機系の顔料、カーボンブラックをはじめとする有機系の顔料、さらには各染料などの着色材を配合せしめる着色塗料として使用できる。

また、本発明の樹脂組成物には公知慣用の流動調整剤、色分け防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、シラン・カッ

- 20 -

同温度でスチレン(St)300部、メチルメタクリレート(MMA)300部、 $n$ -ブチルアクリレート( $n$ -BA)270部、 $r$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン( $r$ -MOPTMS)130部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)10部、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート(TBPOB)5部およびトルエン300部からなる混合物を3時間に亘って滴下し、その後も同温度に15時間保持して、不揮発分(NV)が50%、ガードナー・カラーが1以下、数平均分子量( $\bar{M}_n$ )が15000なる目的重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-1)と略記する。

参考例2(同上)

参考例1と同様の反応容器に、トルエン400部、 $n$ -ブタノール294部、オルトギ酸メチル5部およびテトラエチルシリケート1部を仕込んで窒素気流中で105℃に昇温し、次いで同温度でSt300部、MMA400部、 $n$ -BA85部、マレイン酸モノ- $n$ -ブチルエステル15部、 $r$ -MOPTMS200部、AIBN5部、 $t$ -ブチルパーオキシオクトエート(TBPO)30部およびトルエン300部からなる混合物を4時間に亘って滴下し、さらに同温度に15時間保持させて、NVが50%、ガードナー・カラーが1以下、 $\bar{M}_n$ が6600なる目的重合体の

- 22 -

溶液を得た。以下、これを重合体(A-2)とする。

#### 参考例3(樹脂類(E)の調製例)

参考例1と同様の反応容器に、エチレングリコール62部(1モル)、ε-カプロラクトン342部(3モル)およびテトラブチルチタネート0.02部を仕込んで窒素雰囲気下に180℃に昇温し、同温度に6時間保持してエチレングリコールとε-カプロラクトンとのモル比が1:3なる付加物を得た。

次いで、90℃まで降温させてテトラエチルシリケートと上記付加物中の水酸基との当量比が1.5となるように、テトラエチルシリケートの624部とテトラブチルチタネートの1部とを加えて、窒素気流中で110℃まで昇温させた。この間、温度が100℃以上になるとエチルアルコールが溜出し始めた。その後もエチルアルコールが溜出しなくなるまで110~120℃なる範囲に保持せしめて、アルコキシシラン変性樹脂を得た。以下、これを樹脂類(E-1)と略記する。

#### 参考例4(同上)

参考例3と同様の反応容器に、トリメチロールプロパン134部(1モル)、ε-カプロラクトン684部(6モル)およびテトラブチルチタネート0.04部を仕込んで、窒素雰囲気下に180℃で6時間反応させて、トリメチロ

- 2 3 -

または市販の1/4秒硝化綿(NV=70%)をも用いて、PWCが40%となるように同表に記載される割合で配合し、トルエン/メチル-1-ブチルケトン/酢酸ブチル=20/50/30(容量比)なる希釈シンナーを用いてスプレー粘度まで希釈して白色塗料を得た。

しかるのち、かくして得られた各塗料を0.8mm厚の軟鋼板上に各別に、乾燥膜厚が35~40μmになるようにスプレー塗装せしめ、常温で1週間乾燥せしめて、それぞれの硬化塗膜を得た。

#### 比較例1

実施例1で得られた白色ベースに、参考例1で得られた重合体(A-1)と硬化触媒とトルエン/メチル-1-ブチルケトン/酢酸ブチル=20/50/30(容量比)なる希釈シンナーとを、第1表に示される割合で用いるように変更した以外は、実施例1~5と同様にして比較対照用の硬化塗膜を得た。

#### 実施例6および7

まず、「アクリディック 44-127」〔大日本インキ化学工業製のアクリルポリオール; NV=50%、水酸基価=32.5〕の100部、「バーノック DN-950」〔同上社製のポリイソシアネート樹脂; NV=75%、イソシアネート基含有率=12.5%〕の19.5部、および「アルペー

- 2 5 -

ールプロパンとε-カプロラクトンとのモル比が1:6なる付加物を得た。

次いで、90℃に降温させた処へ、テトラエチルシリケートと上記付加物中の水酸基と当量比が1.5となるように、テトラエチルシリケートの936部とテトラブチルチタネートの5.3部とを添加し、110~120℃なる範囲でエチルアルコールの溜出が停止するまでの約3時間反応させて、アルコキシシラン変性樹脂を得た。以下、これを樹脂類(E-2)と略記する。

#### 実施例1~5

参考例1の加水分解性シリル基含有重合体(A-1)の1000部と、「タイベック CR-93」〔白石産業製のエチル型酸化チタン〕の750部と、トルエン/キシレン/ローブタノール/メチル-1-ブチルケトン/セロソルブアセテート/オルトギ酸メチル/テトラエチルシリケート=18/30/29/10/10/2/1(容量比)なる希釈シンナーの333.8部とを混合し、サンドミルにて1時間練肉して顔料固形分濃度(PWC)が60%でNVが60%なる白色ベースを得た。

次いで、この白色ベースに第1表に示されるような硬化触媒および含フッ素化合物を、さらにはその他の樹脂類として、アルコキシシラン変性樹脂(E-1)、(E-2)

- 2 4 -

スト 1109NA」〔東洋アルミニウム製のアルミニウム・ペースト; NV=65%〕の11部を混合し、さらにトルエン/キシレン/酢酸ブチル=30/40/30(容量比)なる希釈シンナーでフォード・カップ#4による粘度が14秒になるように希釈せしめてアクリルウレタン系メタリック・ベース用塗料を得た。

次いで、参考例2で得られた重合体(A-2)、硬化触媒および含フッ素化合物を、さらにはその他の樹脂類として、参考例3で得られた樹脂類(E-1)をも、第1表に示されるような割合で配合し、トルエン/メチル-1-ブチルケトン/酢酸ブチル=20/50/30(容量比)なる希釈シンナーを用いてフォード・カップ#4で粘度が27秒になるように希釈せしめて2種のクリアー用塗料を得た。

しかるのち、0.8mm厚の軟鋼板にまず、上記のメタリック・ベース用塗料を乾燥膜厚が35~40μmとなるようにスプレー塗装して5分間セッティングせしめたのち、さらにその上に上記した各クリアー用塗料を各別に、乾燥膜厚が35~40μmになるように塗布せしめて、都合2種の塗板を得た。

次いで、それぞれの塗板を23℃にて1週間に亘って常温乾燥せしめて硬化塗膜を得た。

- 2 6 -



## 比較例 2

クリアー用塗料として、第1表に示されるように、含フッ素化合物の使用を一切欠如した組成のものを用いるように変更した以外は、実施例6と同様にして、まずメタリック・ベース用塗料を塗装し、セッティングし、次いでこのクリアー用塗料を塗布し、常温乾燥せしめて、比較対照用の硬化塗膜を得た。

以上の各実施例および比較例で得られたそれぞれの硬化塗膜について塗膜性能を比較検討した処、第1表に示される通り、本発明品は平滑性に優れるものであることが知れる。

- 27 -

第 1 表

		実 施 例							比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
配 合 割 合	白 色 ベ ー ス	100	100	100	100	100			100	
	重 合 体 (A - 1)	60	49.2	49.2	49.2	49.2			60	
	重 合 体 (A - 2)						100	100		100
	硬 化 触 媒 (註1)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10
	含フッ素化合物 (D-1) (註2)	0.054	0.054	0.054	0.054		0.05	0.056		
	含フッ素化合物 (D-2) (註3)					0.054				
	樹 脂 類 (E-1)		5.4			5.4		5.6		
	樹 脂 類 (E-2)			5.4						
塗 膜 性 能	1/4 秒 硝 化 綿 (註4)				8.0					
	光 沢 値 (註5)	94	95	95	92	95	99	99	90	93
	平 滑 性 (註6)	良 好							不 良	

\*配合はいずれも溶液比(重量部)になっており、かつ実施例1～5および比較例1はいずれも膜中固形分濃度(PWC)が40%になるようにしている。

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和58年11月14日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

注1) ジブチル錫ジアセテートを重合体(A-1)または(A-2)と樹脂類(E-1)または(E-2)との固形分総重量に対して0.2%添加した。

注2) 大日本インキ化学工業株式会社により製造されたNVが100%なる合フッ素アクリルオリゴマーを樹脂固形分総量に対して0.1%添加した。

注3) 住友スリーエム株式会社により製造されたNVが100%なる合フッ素アクリルオリゴマーを樹脂固形分総量に対して0.1%添加した。

注4) トルエン/メチル-1-ブチルケトン/酢酸ブチル=20/50/30(容量比)なる希釈シンナーで固形分濃度が30%となるように使用した。

注5)  $\angle 60^\circ$  鏡面反射率(%)

注6) 目視判定により、完全に平滑なる場合を「良好」とし、ゆず肌が認められる場合を「不良」とした。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

- 29 -

「レングリコールモノアルキルエーテルの如きアルキルア」

- (2) 第13頁20行目の記載を次のように訂正する。  
「そのうちでも特に代表的なものを挙げれば、ステレンを共重合成分として含んでいてもよい(メタ)ア」
- (3) 第20頁18行目の記載を次のように訂正する。  
「無機系の顔料またはアゾ系もしくはフタロシアニン系をはじめとする有機系の」
- (4) 第21頁1～2行目にかけての記載を次のように訂正する。  
「ブリング剤などといった各」
- (5) 第24頁12行目の記載  
「白石産業特製」を、  
「石原産業特製」に訂正する。
- (6) 第25頁3行目の記載を次のように訂正する。  
「エン/キシレン/酢酸エチル=30/40/30(容量比)なる」
- (7) 第28頁の「第1表」を次のように訂正する。

- 2 -

# 1. 事件の表示

昭和58年特許願第176495号

# 2. 発明の名称

外観の優れた硬化塗膜を与える常温硬化性塗料用樹脂組成物

# 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

# 4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

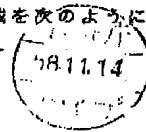
# 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

# 6. 補正の内容

- (1) 第11頁2行目の記載を次のように訂正する。

- 1 -



第 1 表

		実 施 例							比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
配 合 割 合	白 色 ベ ー ス	100	100	100	100	100			100	
	重 合 体 (A - 1)	60	49.2	49.2	49.2	49.2			60	
	重 合 体 (A - 2)						100	100		100
	硬 化 触 媒 (註1)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10
	含フッ素化合物 (D - 1) (註2)	0.054	0.054	0.054	0.054		0.05	0.056		
	含フッ素化合物 (D - 2) (註3)					0.054				
	樹 脂 類 (E - 1)		5.4			5.4		5.6		
	樹 脂 類 (E - 2)			5.4						
塗 膜 性 能	1/4 秒 硝 化 綿 (註4)				18.0					
	光 沢 値 (註5)	94	95	95	92	95	99	99	90	93
	平 滑 性 (註6)	良 好							不 良	

\* 配合はいずれも溶液比 (重量部) になっており、かつ実施例1～5および比較例1はいずれも膜厚 (PWC) が4.0%になるようにしている。

以 上

- 3 -

## 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和58年12月9日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第176495号

## 2. 発明の名称

外観の優れた硬化塗膜を与える常温硬化性塗料用樹脂組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

## 4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

## 5. 補正の対象

昭和58年11月14日付の手続補正書ならびに  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

(1) 昭和58年11月14日付の「手続補正書」に記載された訂正事項(6)項の記載

「第25頁3行目」を、

「第26頁3行目」に訂正する。

(2) 明細書第25頁3～4行目にかけての記載

「トルエン/メチル-1-ブチルケトン/酢酸ブチル=20/50/30(容量比)なる希釈シンナーを用いて」を、

「トルエン/キシレン/n-ブタノール/メチル-1-ブチルケトン/セロソルブアセテート/オルトギ酸メチル/テトラエチルシリケート=18/30/29/10/10/2/1(容量比)なる希釈シンナーを用いて」に訂正する。

(3) 明細書第25頁12～13行目にかけての記載

「トルエン/メチル-1-ブチルケトン/酢酸ブチル=20/50/30(容量比)なる希釈」を、

「トルエン/キシレン/n-ブタノール/メチル-1-ブチルケトン/セロソルブアセテート/オルトギ酸メチル/テトラエチルシリケート=18/30/29/10/10/2/1(容量比)なる希釈」に訂正する。

- 1 -

- 2 -

(4) 明細書の第26頁10～11行目にかけての記載  
「トルエン／メチル－1－ブチルケトン／酢酸ブチル＝20／50／30（容量比）なる希釈」を、

「トルエン／キシレン／メチル－1－ブチルケトン／セロソルブアセテート／オルトギ酸メチル／テトラエチルシリケート＝18／30／29／10／10／2／1（容量比）なる希釈」に訂正する。

以 上

手 続 補 正 書（自 発）

昭和58年12月26日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第176495号

2. 発明の名称

外観の優れた硬化塗膜を与える常温硬化性塗料用樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利



5. 補正の対象

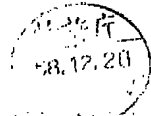
昭和58年12月9日付けの手續補正書における

「6. 補正の内容」の第(4)項

- 3 -

- 1 -

方 式  
審 査



6. 補正の内容

(1) 上記の手續補正書における補正事項(4)の記載

「トルエン／キシレン／メチル－1－ブチルケトン／セロソルブアセテート／オルトギ酸メチル／テトラエチルシリケート＝18／30／29／10／10／2／1（容量比）なる希釈」を、

「トルエン／キシレン／n－ブタノール／メチル－1－ブチルケトン／セロソルブアセテート／オルトギ酸メチル／テトラエチルシリケート＝18／30／29／10／10／2／1（容量比）なる希釈」に訂正する。

以 上

- 2 -